

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01208477 A**(43) Date of publication of application: **22.08.89**

(51) Int. Cl.

C23C 22/36(21) Application number: **63033755**(71) Applicant: **NIPPON PAINT CO LTD**(22) Date of filing: **15.02.88**(72) Inventor: **IKEDA SATORU**(54) **SURFACE TREATING AGENT AND TREATING BATH FOR ALUMINUM OR ALLOY THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To form a coating film having superior resistance to blackening by boiling water, superior adhesion to a paint film and superior smoothness by short-time treatment at a low temp. by treating an Al or Al alloy beverage can or the like with an acidic bath contg. specified amts. of V ions, Zr ions, phosphate ions and effective fluorine ions.

CONSTITUTION: When an Al or Al alloy beverage can or the like is treated so as to prevent corrosion and to

form an underlayer for coating, treatment is carried out with an acidic bath of 2.0W4.0pH contg. 10W1,000ppm V ions, 10W500ppm Zr ions, 10W500ppm phosphate ions and 1W50ppm effective fluorine ions at 30W40°C for a short time of 5W60sec by immersion, spraying, a wringer roll method or other method. A coating film having very high corrosion resistance can be formed on the surface of the Al or Al alloy material in the short time and a surface having superior resistance to blackening by boiling water, superior adhesion to a paint film at the time of coating or printing and superior smoothness is obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平1-208477

⑫ Int. Cl.⁴

職別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月22日

C 23 C 22/36

8520-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アルミニウム又はその合金の表面処理剤及び処理浴

⑮ 特 願 昭63-33755

⑯ 出 願 昭63(1988)2月15日

⑰ 発 明 者 池 田 哲 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント株式会社
東京事業所内

⑱ 出 願 人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 高石 橋馬

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム又はその合金の表面処理剤及び処理浴

2. 特許請求の範囲

- (1) バナジウムイオン10～1000重量部に対して、ジルコニウムイオンを10～500重量部、リン酸イオンを10～500重量部、及び有効フッ素イオンを1～50重量部の割合で含有することを特徴とするアルミニウム又はその合金の表面処理剤。
- (2) バナジウムイオンを10～1000ppm、ジルコニウムイオンを10～500ppm、リン酸イオンを10～500ppm、有効フッ素イオンを1～50ppm 含み、pHが2.0～4.0であることを特徴とするアルミニウム又はその合金の表面処理浴。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、アルミニウム又はその合金の表面を処理するための処理剤及び処理浴に関し、特にア

ルミニウム又はその合金からなる飲料缶等の処理に適した処理剤及び処理浴に関する。

〔従来の技術〕

アルミニウム又はその合金の防食及び塗装下地の形成を目的として、化成処理を施すことは、従来から広く行なわれている。その代表的な例として、クロム酸、リン酸、弗化水素酸を含有する溶液で処理する方法がある。この方法によると、耐沸水黒腐性、塗膜との密着性ともに良好な皮膜を得ることができるが、非常に毒性の高い6価のクロムを含有しているため、人体への影響及び廃水処理等に問題がある。そこで6価のクロムを含まない溶液がこれまでに種々開発されている。

例えば、水溶性亜鉛塩、水溶性バナジン酸塩、水溶性フッ化塩又は錯フッ化塩及びハロゲン元素の酸素酸塩等の酸化剤を含むpHが3～5の溶液で、アルミニウム又はアルミニウム合金を処理する方法(特開昭48-27935号公報)や、バナジウム酸イオンを含むpH 1.5～3.0のリン酸塩処理液で金属(特にアルミニウム)表面を処理する方法(特開

昭55-131176号公報)や、ジルコニウム、ホスフ
 ーと及び有効フッ化物を含むpHが1.5~4.0の
 アルミニウム表面処理用コーティング溶液(特公
 昭56-33468号公報)や、バナジウム化合物と、
 ジルコニウム化合物又はケイフッ化化合物を含む
 アルミニウム又はアルミニウム合金の化成処理液
 (特開昭56-136978号公報)などが知られている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、特開昭48-27935号公報に記載
 されている方法では、処理時間が3~10分と長く
 なるため生産性が劣り、しかも形成された皮膜が
 灰白色となるため飲料缶等の用途のアルミニウム
 又はアルミニウム合金に適用するには不適當であ
 る。更に、その上に塗布されるペイント、インク、
 ラッカーなどの塗膜との密着性が不十分であるとい
 う問題もある。

特開昭55-131176号公報に記載されている方法
 は、ノンリンス方式であるため、飲料缶用には適
 用できず、また殺菌のために沸とう水で処理する

際に生成皮膜が黒変するという問題が生じ、更に
 ペイントなどの塗膜との密着性も満足できるもの
 でない。

また、特公昭56-33468号公報に記載されてい
 るコーティング溶液は、新溶液、即ち調製したば
 かりの新しい溶液では、十分な性能を示すが、化
 成処理を繰り返す、フッ素のエッチングによって
 溶液中にアルミニウムが蓄積するに伴ない、上述
 の耐沸水黒変性、密着性が悪化する。また生成皮
 膜面の滑り性が悪いため、この溶液で処理した缶
 の搬送が円滑に行えないという問題も生ずる。

更に、特開昭56-136978号公報に記載されてい
 る処理液は、比較的高温、長時間の処理(好まし
 い範囲として、50~80℃、3~5分間)を必要と
 するうえ、生成皮膜の耐沸水黒変性及び塗膜との
 密着性が不十分である。また生成皮膜が灰色であ
 るため、飲料缶用途のアルミニウム又はアルミニ
 ウム合金に適用するには不適當である。

本発明の目的は、かかる従来技術の問題点を解
 消し、低温、短時間での処理が可能であり、耐沸

水黒変性、塗膜との密着性及び滑り性に優れた皮
 膜を形成することのできるアルミニウム又はその
 合金の表面処理剤及び処理浴を提供することにあ
 る。

〔課題を解決するための手段〕

上記問題点を解決するために鋭意研究の結果、
 本発明者はバナジウムイオン、ジルコニウムイオ
 ン、リン酸イオン及び有効フッ素イオンを特定割
 合で配合させればよいことを発見し、本発明に想
 到した。

すなわち、本発明のアルミニウム又はその合金
 の表面処理剤はバナジウムイオン10~1000重量部
 に対して、ジルコニウムイオンを10~500重量部、
 リン酸イオンを10~500重量部、及び有効フッ素
 イオンを1~50重量部の割合で含有することを特
 徴とする。

また本発明のアルミニウム又はその合金の表面
 処理浴はバナジウムイオンを10~1000ppm、ジル
 コニウムイオンを10~500ppm、リン酸イオンを10
 ~500ppm、有効フッ素イオンを1~50ppm含み、

pHが2.0~4.0であることを特徴とする。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の表面処理剤はアルミニウム又はその合
 金の表面処理に用いる物質を所定の割合で含有す
 るもので、適当な濃度となるように薄めて処理浴
 とする。その中に含まれているバナジウムイオン
 は10~1000重量部(表面処理浴中の濃度としては
 バナジウムイオン10~1000ppm、以下同じ)であ
 る。バナジウムイオン含有量が10重量部(10ppm)
 未満では、殺菌のために沸とう水で処理した際に、
 生成皮膜が黒変し、耐沸水黒変性が劣ったものと
 なり、更には、ペイント等の塗膜との密着性、滑
 り性が悪化する。バナジウムイオンを1000重量部
 (1000ppm)を超えて添加しても、バナジウムイ
 オン添加の効果はそれ以上向上しないので、経済性
 を考慮すると1000重量部(1000ppm)で十分である。
 好ましいバナジウムイオン含有量は、25~500重
 量部(25~500ppm)、特に25~200重量部(25~
 200ppm)である。バナジウムイオンの供給源とし
 ては、 HVO_3 、 NH_4VO_3 、 $NaVO_3$ 等のバナジン酸及び

その塩、硫酸バナジル、シュウ酸バナジル等のバナジル塩、 VF_5 のようなハロゲン化物等が好適であり、特に NH_4VO_3 が好ましい。

また、本発明の表面処理剤（表面処理浴）は、10～500重量部（10～500ppm）、好ましくは20～100重量部（20～100ppm）のジルコニウムイオンを含んでいる。ジルコニウムイオン含有量が10重量部（10ppm）未満では、皮膜生成速度が極端に低くなり、十分な皮膜が形成されない。しかしジルコニウムイオンを500重量部（500ppm）を超えて添加しても、ジルコニウム添加の効果はそれほど向上せず、経済性を考慮すると500重量部（500ppm）で十分である。ジルコニウムイオンの供給源としては、 H_2ZrF_6 、 $(NH_4)_2ZrF_6$ 、 Na_2ZrF_6 、 K_2ZrF_6 、 $Zr(NO_3)_4$ 、 $ZrO(NO_3)_2$ 、 $Zr(SO_4)_2$ 、 $ZrOSO_4$ などを挙げることができ、特に $(NH_4)_2ZrF_6$ が好ましい。

更に、本発明の表面処理剤（表面処理浴）は、10～500重量部（10～500ppm）、好ましくは25～200重量部（25～200ppm）のリン酸イオンを含んでいる。リン酸イオンの含有量が10重量部（10ppm）

未満では、塗膜との密着性が悪化し、また500重量部（500ppm）を超えると耐沸水黒腐性、塗膜との密着性が悪化するうえ、 $Zr \cdot V \cdot Al - PO_4$ の沈殿が生成する恐れが生じてくる。リン酸イオンの供給源としては、 H_3PO_4 、 NaH_2PO_4 、 $(NH_4)_2H_2PO_4$ などを挙げることができ、なかでも H_3PO_4 が好適である。

本発明の表面処理剤（表面処理浴）は、1～50重量部（1～50ppm）、好ましくは3～20重量部（3～20ppm）の有効フッ素イオンを含んでいる。有効フッ素イオンの含有量が1重量部（1ppm）未満では、アルミニウムのエッチング反応がほとんど起こらず、皮膜が生成しない。一方、500重量部（500ppm）を超えると、皮膜生成速度よりもアルミニウムのエッチング速度の方が大きくなって、皮膜が生成し難くなる。また皮膜が生成したとしても、耐沸水黒腐性、塗膜との密着性が悪化する。ここで、有効フッ素イオンとは遊離のフッ素イオンを意味し、その濃度はフッ素イオン電極を有するノータで処理液を測定することにより求められる。有効フッ素イオンの供給源としては、 HF 、 NH_4F 、

NH_4HF_2 、 NaF 、 $NaHF_2$ などを挙げることができ、特に HF が好ましい。

また、本発明の表面処理浴はpHが2.0～4.0、好ましくは2.7～3.3、であることが必要である。pHが2.0未満では、アルミニウムのエッチング反応が大きくなりすぎて、皮膜が生成し難くなり、また4.0を超えると、 $Zr \cdot V \cdot Al - PO_4$ の沈殿が生じ易くなる。

本発明の表面処理剤（表面処理浴）には、必要に応じて、グルコン酸（塩）、ヘプトン酸（塩）などのようなアルミニウムの有機キレート剤を添加してもよい。

本発明の表面処理剤は、上述の各成分を水に添加混合して水性濃厚溶液にすることにより調製されるが、これを適量の水で所定濃度に希釈後、必要に応じてpHを調整して本発明の表面処理浴とする。

本発明の表面処理浴をアルミニウム又はその合金に適用するには、浸漬法、スプレー法、絞りロール法などの任意の処理方法を用いることができ、

一般に室温～50℃、好ましくは30～40℃の温度で適用処理する。また、処理時間は、処理方法、処理温度によっても異なるが、通常、5～60秒という極めて短い時間で処理が完了する。

本発明の表面処理浴が適用されるアルミニウム又はその合金としては、アルミニウム、アルミニウム-銅合金、アルミニウム-マンガン合金、アルミニウム-ケイ素合金、アルミニウム-マグネシウム合金、アルミニウム-マグネシウム-ケイ素合金、アルミニウム-マグネシウム合金、アルミニウム-マグネシウム-ケイ素合金、アルミニウム-亜鉛合金、アルミニウム-亜鉛-マグネシウム合金などを挙げることができ、板、棒、線、管などの任意の形で処理することができる。特に、アルミニウム製飲料缶を処理するのが適している。

〔作用〕

本発明の表面処理浴でアルミニウム又はその合金を処理すると、アルミニウムが有効フッ素によりエッチングされ、処理浴中に存在するバナジウム、ジルコニウム、リン酸、フッ素とで複塩を形

成し、皮膚が生成する。ジルコニウムはバナジウムの析出促進剤として作用すると推定され、その結果バナジウムは相対的に皮膚表面に多く存在し、このバナジウムの耐食性のために皮膚面が非常に耐食性を示し、沸とう水に30分間浸漬した後も全く黒色化しないものと考えられる。また皮膚面に塗装印刷を施すと皮膚と塗膜との密着性が著しく大きい、これはバナジウムと塗膜との相互作用によるものと考えられる。このように本発明においては、バナジウムイオン、ジルコニウムイオン、リン酸イオン及び有効フッ素イオンの相互作用により、良好な耐食性、耐沸水黒変性、滑り性等を有する皮膚が得られる。

〔実施例〕

以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。

なお、以下の実施例及び比較例における(1)耐沸水黒変性、(2)塗膜密着性、(3)滑り性は、下記のよう

(1)耐沸水黒変性

表面処理浴で処理したアルミニウム缶を乾燥し、その缶から底部を切り出して、100℃の水道水に30分間浸漬した後の黒変度を下記の5段階で評価する。

- ◎ : まったく黒変なし
- : ごくわずかに黒変
- △ : わずかに黒変
- × : かなり黒変
- ×× : 完全に黒変

(2)塗膜密着性

表面処理浴で処理したアルミニウム缶を乾燥し、その缶の外面にエポキシフェノール系塗料(東洋インキ製フィニッシュA)を塗布、焼付硬化する。この塗装板2枚の間に、厚さ40μmのポリアミド系フィルム(ダイセル化学工業製ダイアミドフィルム#7000)をはさんで加熱圧着後、幅5mmの試験片を切り出し、T型ピール法及び180°ピール法で剥離強度を測定する。単位はkgf/5mmで表わす。なお、そのま

ま測定したものを一次密着性、90℃の水道水に7.5時間浸漬した後測定したものを二次密着性とする。

(3)滑り性

第1図に示すように、傾斜角 θ を変更できるようにした滑り板1に、2つの表面処理アルミニウム缶2、2'を、底部3、3'が下を向き、圧延目が水平方向となるように両面テープで固定し、その缶2、2'の上に、缶2、2'と直交するように2つの表面処理アルミニウム缶4、4'を載置する。その際、缶4、4'の底部5、5'を互いに逆向きに配置し、圧延目は垂直方向になるようにする。また、上の2つの缶4、4'は、下の缶2、2'と接触しない側面部で両面テープにより互いに固定されている。

滑り板1をおこして、傾斜角 θ を大きくしていき、上の2つの缶4、4'が滑り始めたときの角度 θ を測定し、 $\tan \theta$ から摩擦係数を算出する。摩擦係数の値から、次の5段階評価を行う。

- ◎ : 0.7未満
- : 0.7以上 0.8未満
- △ : 0.8以上 0.9未満
- × : 0.9以上 1.0未満
- ×× : 1.0以上

実施例1～10、比較例1～8

アルミニウム板(JIS A3004)に絞りーしごき加工を施して得られた缶本体を、酸性クリーナー(日本ペイント株式会社製、商品名リドリンNHC100)でスプレー脱脂し、水洗後、第1表に示した組成及びpHの表面処理浴で40℃にて30秒間スプレー処理した。次いで、水洗及び脱イオン水による洗浄を行い、オープン中で200℃で乾燥した。乾燥後の缶について、耐沸水黒変性、塗膜密着性及び滑り性を測定、評価した。結果は第2表に示す通りであった。

第 1 表

例No		組			成	
		バナジウム イオン ⁽¹⁾ (ppm)	ジルコニウ ムイオン ⁽²⁾ (ppm)	リン酸 イオン ⁽³⁾ (ppm)	有効フッ素 イオン ⁽⁴⁾ (ppm)	pH ⁽⁵⁾
実施例	1	50	45	70	8	3.0
	2	25	45	70	8	3.0
	3	50	20	70	8	3.0
	4	50	45	25	8	3.0
	5	50	45	200	8	3.0
	6	50	45	70	3	3.0
	7	50	45	70	20	3.0
	8	50	45	70	8	2.7
	9	50	45	70	8	3.3
	10	25	20	25	8	3.0
比較例	1	5	45	70	8	3.0
	2	50	5	70	8	3.0
	3	50	45	5	8	3.0
	4 ⁽⁴⁾	50	45	70	0.3	3.0
	5	50	45	70	8	1.8
	6 ⁽⁵⁾	50	45	70	8	4.2
	7	0	45	70	8	3.0
	8	50	0	70	8	3.0

第 1 表 注：(1)NH₄VO₃として添加
 (2)(NH₄)₂ZrF₆として添加
 (3)H₃PO₄として添加
 (4)HFとして添加
 (5)pHの調整はHNO₃及びアンモニア水により行った。
 (6)白濁

以上の結果から明らかなように、本発明の表面処理浴で処理した場合（実施例1～10）は、耐沸水黒変性、塗膜との密着性、滑り性共に良好な結果が得られるが、バナジウムイオンが10ppm(10重量部)未満の場合（比較例1及び7）は、耐沸水黒変性、塗膜密着性、滑り性がいずれも不良である。また、ジルコニウムイオンが10ppm(10重量部)未満の場合（比較例2及び8）及び有効フッ素イオンが1ppm(1重量部)未満の場合は（比較例4）は、十分な皮膜が形成されず、耐沸水黒変性、塗膜密着性、滑り性のいずれもが不良である。なお、比較例4では、処理浴に沈殿が生じ、白濁していた。更に、リン酸イオンが10ppm(10重量部)未満

第 2 表

例No		耐沸水黒変性	塗 膜 密 着 性				滑り性
			T-ピール法		180° ピール法		
			一次	二次	一次	二次	
実 施 例	1	◎	5.3	2.5	4.3	2.9	△
	2	○	4.9	2.4	4.5	3.0	○
	3	◎	4.3	2.0	4.2	2.8	○
	4	◎	4.4	2.1	4.1	2.6	○
	5	○	4.2	2.1	4.2	2.6	○
	6	◎	4.8	2.3	4.4	2.8	○
	7	◎	4.8	2.4	4.4	3.0	○
	8	◎	5.0	2.3	4.4	3.1	○
	9	◎	5.1	2.3	4.3	3.0	○
	10	◎	5.1	2.4	4.2	3.0	○
比 較 例	1	×	2.2	0.7	2.5	1.6	×
	2	×	0.7	0.3	2.0	0.8	×
	3	×	2.0	0.6	2.3	1.6	△
	4	×	0.6	0.3	2.1	0.8	×
	5	△	2.1	0.6	2.3	1.5	△
	6	△	1.9	0.5	2.0	0.9	△
	7	×	2.0	0.7	2.4	1.6	×
	8	×	0.6	0.3	1.8	0.8	△

の場合（比較例3）は、耐沸水黒変性、塗膜密着性が劣ったものとなる。pHが2.0未満の場合（比較例5）は、皮膜が生成し難いため、わずかに黒変が生じ、塗膜密着性も悪い。一方、pHが4.0を超える場合（比較例6）は、処理浴に沈殿が生じ、白濁して耐沸水黒変性がやや劣り、塗膜密着性も悪くなる。

〔発明の効果〕

本発明の表面処理剤（表面処理浴）によれば、低温、短時間で極めて耐食性の高い皮膜をアルミニウム又はその合金の表面に形成することができる。この皮膜は沸とう水中に浸漬しても黒色化せず、低皮膜量でも優れた耐沸水黒変性を示す。また、皮膜上に塗装印刷を施す場合、非常に強固な塗膜密着性を得ることができる。更に、皮膜面が良好な滑り性を有しているため、缶の搬送を行ううえで極めて有利である。

本発明の表面処理剤（表面処理浴）は処理液の濃度が多少変動しても十分な性能を得ることができるので、処理液の管理が容易になるという利点

も有している。

以上のような特徴を有する本発明の処理剤は特にアルミニウム製の表面処理に好適である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、滑り性の測定方法を説明するための斜視図である。

- 1 滑り板
2、2'、4、4' アルミニウム缶

出 願 人 日 本 ペ イ ン ト 株 式 会 社
代 理 人 弁 理 士 高 石 橋 馬

第1図

